

PRODUCTION OF HIGHLY WATER-ABSORBING RESIN

Patent number: JP3285919
Publication date: 1991-12-17
Inventor: OZAKI MASUNORI; others: 01
Applicant: SEKISUI PLASTICS CO LTD
Classification:
- **international:** C08J3/24; C08F8/00
- **europaean:**
Application number: JP19900086994 19900330
Priority number(s):

Abstract of JP3285919

PURPOSE:To obtain the subject resin having high water-absorption and suitable for diaper, sanitary goods, etc without using flammable solvent by crosslinking a powdery water-absorbing polymer compound having carboxy group, etc., with a specific crosslinking agent in the presence of water and a fatty acid amide, etc.

CONSTITUTION:The objective resin can be produced by crosslinking a powdery polymer compound having carboxy group and/or carboxylate part (e.g. saponified vinyl acetate/acrylic acid ester copolymer) with a crosslinking agent having ≥ 2 functional groups reactive with the water-absorbing polymer compound (preferably aluminum hydroxide gel) in the presence of water and a fatty acid amide (preferably stearic acid amide) or a fatty acid monoglyceride (preferably stearic acid monoglyceride).

⑫ 公開特許公報(A) 平3-285919

⑤ Int. Cl.⁵C 08 J 3/24
C 08 F 8/00

識別記号

MFX Z
MGL

庁内整理番号

7918-4F
8016-4J
8016-4J

④ 公開 平成3年(1991)12月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 高吸水性樹脂の製法

⑥ 特 願 平2-86994

⑦ 出 願 平2(1990)3月30日

⑧ 発 明 者 尾 崎 益 教 奈良県奈良市三条松町28番1号 光ハイツB111号
 ⑨ 発 明 者 濱 幸 男 奈良県奈良市三条松町28番1号 光ハイツB208号
 ⑩ 出 願 人 積水化成工業株式会 奈良県奈良市南京終町1丁目25番地
 社
 ⑪ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高吸水性樹脂の製法

2. 特許請求の範囲

1. カルボキシ基及び／又はカルボキシレート部分を有する粉末状の吸水性高分子化合物を、水と脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドとの存在下、前記吸水性高分子化合物と反応し得る2個以上の官能基を有する架橋剤にて架橋処理する高吸水性樹脂の製法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は高吸水性樹脂の製法に関し、より詳しくは吸水速度、および非加圧下ないし加圧下における吸水量が大きい吸水性樹脂の製法に関する。
 <従来の技術及び発明が解決しようとする課題>
 高吸水性樹脂は、その驚異的に多い吸水性及び優れた保水力から、従来、パルプや吸水紙に代わる液吸収素材として、おむつ、生理用品等の衛生用品メーカーの注目を集め実用化されてきたもの

であり、近年、その用途は農業、園芸、食品、メディカル等に幅広く拡がりつつある。

ところで、高吸水性樹脂には、吸水量が多いことに加えて、速やかに吸水することが要求される。このため、吸水性樹脂に一定の処理を施して、吸水速度をさらに大きくする等の改良が一般に行われている。

例えば、粉末状の吸水性高分子化合物の粒子表面を架橋剤にて架橋する改良法が種々提案されている(特開昭58-42602号公報、特公昭59-6696号公報、特公昭61-48521号公報、特公昭60-18690号公報参照)。これらの方法は、いずれも適量の架橋剤を用いることにより、粒子の表面に架橋処理を施し、粒子表面の架橋密度を大きくして、吸水によって膨潤した粒子間の凝集、凝着を起し難くすると共に、吸水初期の段階における粒子表面のゲル化を防止して、吸水速度を改良することにより、大きな吸水量と共に大きな吸水速度を有する高吸水性樹脂を得ることを目的とするものである。

上記架橋処理においては、分散剤としてアルコール系あるいはエーテル系の有機溶剤が使用されていた。

しかしながら、これらの有機溶剤は可燃性であるため、多量に用いると、製造工程において火災、爆発等の危険性が大きいという問題があった。さらに、上記有機溶剤を少量使用した場合であっても、保管や配合時において火災、爆発等の危険性があり、作業上の安全性に問題があった。

しかも、有機溶媒の回収が水質汚濁等の公害を防止する上で必要になるため製造コストがかさむという問題もあった。

一方、有機溶剤を用いない場合には、架橋処理の際に吸水性高分子化合物の粒子同士が凝集してダマ状になるため、所期の目的を達成できないという問題があった。

また、上記方法により得られる高吸水性樹脂は、無加圧下における吸水量はともかく、加圧下において十分な吸水量を有していないという問題があった。特に、オムツ、生理用品等は加圧下におい

て吸水が行われるため、これ等に用いる高吸水性樹脂は加圧下での吸水量が大きいことが必要であった。

また、従来の高吸水性樹脂では粒子が細かくなると、水と接触した際に粒子と水とが分離するいわゆる「ままこ現象」が起こり、必ずしも吸水速度が速くならない場合があった。

本発明は上記のような種々の問題に鑑みてなされたものであって、可燃性の溶剤を用いることなく安全に吸水性高分子化合物の架橋処理を行うことができ、しかも加圧下での吸水量が大きく、ままこ現象を起こしにくい高吸水性樹脂を製造する方法を提供することにある。

<課題を解決するための手段および作用>

本発明に係る高吸水性樹脂の製法は、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート部分を有する粉末状の吸水性高分子化合物を、水と脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドとの存在下、前記吸水性高分子化合物と反応し得る2個以上の官能基を有する架橋剤にて架橋処理するものである。

本発明の高吸水性樹脂の製造方法においては、分散剤として従来の有機溶媒に代えて脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドを用いているので、火災、爆発等の危険がなく、安全である。しかも、分散剤として脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドを用いることにより、得られた高吸水性樹脂は、その粒子個々の表面が固く架橋処理され、その結果従来の高吸水性樹脂よりも加圧下における吸水量が大きくなる。また、脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドを用いているので、得られる高吸水性樹脂は水との濡れ性が改善され、「ままこ現象」を防止することができる。さらに、得られる高吸水性樹脂は帯電し難く、また架橋処理の際に発生する吸水性高分子化合物粒子の凝集、ダマ発生を押さえることができる。

以下、本発明の製法を詳細に説明する。

本発明において用い得る吸水性高分子化合物としては、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート部分を有する重合体であれば良く、例えば澱粉／アクリルニトリルグラフト共重合体の加水

解物、澱粉／アクリル酸グラフト共重合体の部分中和物、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体のケン化物、カルボキシメチルセルロース、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸の部分中和物及びこれらの各重合体の架橋物等を挙げることができる。主鎖にアクリル酸又はアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体又は共重合体からなるポリアクリル酸系の吸水性高分子化合物が特に好ましい。

かかる主鎖にアクリル酸又はアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体又は共重合体からなるポリアクリル酸系の重合体としては、例えばポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、アクリル酸とアクリル酸塩との共重合体等が挙げられる。ここで、ポリアクリル酸塩及びアクリル酸塩の塩部分としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等の有機塩基塩を挙げることができる。また、親水性等の特性を改良するために、主鎖にアクリル酸又はアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体とアクリルアミド、N-

ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等との共重合体であってもよい。

なお、架橋したものが好ましく、架橋物の製造に際しては、公知の架橋手段を用いることができる。例えば、N-メチロールアクリルアミド等の架橋性モノマーとの共重合体を加熱したり、或いはペルオキソ硫酸カリウム等の酸化性を有する触媒を用いることにより、又は2個以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤として例えばN, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート等を重合の際に添加する方法がある。

通常はアクリル酸及び／又はアクリル酸塩の水溶液に、必要に応じて他の共重合性モノマー及び上記の架橋剤を添加して重合させる方法が採られている。この方法で得られる重合体は乾燥すると塊状に固化するので、高吸水性樹脂素材に適した大きさの粒径に粉碎機を用いて粉碎する。

粉碎された高吸水性樹脂としては、タイラーふるいにおいて、5～400メツシュ通過物が好ま

しく、10～200メツシュ通過物がさらに好ましい。なお、乳化重合又は懸濁重合により得られる重合体は小さな球状をなしており、そのまま用いても良く、さらに粉碎して微細化して用いても良い。

本発明において水を添加するのは、架橋深度、即ち高吸水性樹脂の架橋部分の粒子表面からの深さを均一化するためであり、好ましい水の添加量はポリマー100重量部当り1～50重量部である。水の添加量が1重量部未満の場合には、添加効果が充分でなく、逆に50重量部を越えた場合には、粒子の内部深くまで架橋されてしまうため、ゲル強度は大きくなるものの吸水量が小さくなり、吸水量及びゲル強度の両方を満足する高吸水性樹脂を得ることができず、また水の添加量が多くなればなるほど、乾燥により多くの時間および熱量を要するため工業的製法として不利である。

本発明において分散剤として用いられる脂肪酸アミドとしては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ミリスチン酸アミド等が例示される

が、特にステアリン酸アミドが好ましい。また、脂肪酸モノグリセリドとしては、ステアリン酸モノグリセリド、パルミチン酸モノグリセリド、ミリスチン酸モノグリセリド等が例示できるが、特にステアリン酸モノグリセリドが好ましい。

上記架橋剤の好ましい使用量は吸水性高分子化合物100重量部当り0.05～10重量部である。吸水性高分子化合物100重量部に対する架橋剤の使用量が0.05重量部未満の場合には、架橋処理の際にダマが発生し易くなり、逆に10重量部を越えて添加した場合には、吸水性高分子化合物は粘着性を落びて流動性が低下し、ハンドリング性が著しく悪化する。なお、脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドと水との関係では、脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドの使用量は、水100重量部に対して2～50重量部、特に5～30重量部であることが望ましい。

これは、水100重量部に対する脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドの使用量が2重量部未満の場合、添加効果を得ることができない一方、

50重量部を越えた場合、増量効果をさほど期待できないからである。

本発明において用い得る2以上の官能基を有する架橋剤としては、吸水性高分子化合物が有するカルボキシル基及び／又はカルボキシレート部分と反応し得るものであれば良い。かかる架橋剤としては、例えばアルデヒド化合物（例えばグルタルアルデヒド、グリオキザール等）、ジイソシアネート化合物（例えば2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等）、ハロエポキシ化合物（例えばエビクロロヒドリン、エビプロモヒドリン）、エポキシ化合物（例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジブチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ペンタエリトリールポリ

グリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル) および多価の金属化合物を挙げることができる。特に、エポキシ化合物およびアルミニウム塩とアルミン酸塩またはアルミニウム塩とアルカリ金属水酸化物との反応により形成された水酸化アルミニウムゲル(特開昭62-25072号公報参照)が架橋剤として最も好ましい。

上記架橋剤は、求める吸水特性等に応じて適宜の量を用いるが、吸水性高分子化合物100重量部に対して0.001~10重量部で用いるのが一般的であり、好ましい使用量は0.005~5重量部である。ここで、架橋剤が一般的に0.001~10重量部使用されるのは、0.001重量部未満の場合、架橋効果が充分にあらわれず、また架橋処理の際に粉末状の吸水性樹脂が凝集してダマ状の塊になり、均一に架橋処理することが困難になる。一方、10重量部を超える場合、架橋密度が大きくなり過ぎ、吸水量が低下するからである。

本発明における吸水性高分子化合物の架橋処理

方法としては、種々の方法が採用可能であり、例えば混合機に吸水性高分子化合物を収容し、これに分散剤と架橋剤とを水に溶解又は分散させた液を攪拌しながら滴下又はスプレーし、充分に混合して架橋処理した後、乾燥機で乾燥する方法があげられる。

上記混合機としては、特に限定されずナウターミキサー、リボンブレンダー、コニカルブレンダー、ヘンシェルミキサー、ライカイ器等の慣用の混合機を用いることができる。

また、架橋処理後に行う乾燥には、慣用の乾燥機、例えば熱風循環乾燥機、減圧乾燥機等を用いることができる。

上記架橋処理において、架橋反応温度は特に限定されず、架橋剤の種類、目標とする吸水特性及びゲル強度等に応じて適宜の温度で行うことができる。

また、乾燥温度は、室温~150℃、好ましくは70~120℃である。なお、架橋処理と乾燥処理とを同時に行なってもよい。

さらに、混合時の流動性、架橋特性等を改良するために、塩化カルシウム、炭酸亜鉛等を添加してもよい。

<実施例>

以下に、本発明方法の参考例、実施例及び比較例を示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではないことは勿論である。

なお、以下の説明で「%」は重量%を示す。

参考例(吸水性高分子化合物の調製)

80%アクリル酸75重量部、48.6%水酸化ナトリウム48.0重量部及びイオン交換水48.6重量部を混合して中和度70%のアクリル酸塩水溶液を調製した。このアクリル酸塩水溶液1028gに、1%N,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液5gを添加して窒素置換した後、2%ペルオキソ二硫酸塩 $K_2S_2O_8$ 水溶液36g、2%ピロ亜硫酸塩 $K_2S_2O_5$ 水溶液21.6g及び40%グリオキサール水溶液を水で50倍に薄めた希釈液14.4gを添加して混合液を得た。次いで、この混合液を内面がフッ素

樹脂(テフロン)でコーティングされたバット(縦48cm、横37cm)に注入し、42℃の熱風循環乾燥器内で20分間重合して、厚さ5~6mmの含水ゲルを得た。得られた含水ゲルを表面温度130℃のドラムドライヤーで乾燥してフレーク状の樹脂とし、この樹脂をピンミルで粉碎した後、分級し、16~200メッシュの粉末状の吸水性高分子化合物を得た。

実施例1~2

参考例で得られた粉末状の吸水性高分子化合物を、第1表に示した分散剤、および水とエチレングリコールジグリシジルエーテルとからなる処理液を用いて架橋処理した。

即ち、10gのスーパーミキサーに前記参考例で得た粉末状の吸水性高分子化合物2kgを入れ、第1表に示す分散剤を吸水性高分子化合物100重量部に対して0.25重量部の割合で添加し、さらに攪拌しつつ、吸水性高分子化合物100重量部に対して水とエチレングリコールジグリシジルエーテルとをそれぞれ20重量部および0.0

第1表

	分散剤	
	種 類	添加量 ^{*1}
実施例 1	ステアリン酸アミド	0.25
実施例 2	ステアリン酸モノグリセリド	0.25
実施例 3	ステアリン酸アミド	5
実施例 4	ステアリン酸アミド	1
実施例 5	ステアリン酸アミド	0.5
実施例 6	ステアリン酸アミド	0.1
実施例 7	ステアリン酸モノグリセリド	1
実施例 8	ステアリン酸モノグリセリド	0.5
実施例 9	ステアリン酸モノグリセリド	0.1
実施例 10	ステアリン酸アミド	0.25
実施例 11	ステアリン酸モノグリセリド	0.25
比較例 1	エチレングリコール ^{*2}	4
比較例 2	エチレングリコール ^{*2}	1

*1: 吸水性高分子化合物100重量部に対する添加量(重量部)

*2: 処理液と混合して添加した。

5重量部の割合で混合して調製した処理液202gをスプレーした。次いで、乾燥機により140℃で含水率が約70%になるまで乾燥させて、高吸水性樹脂を得た。

実施例3～9および比較例1

分散剤の種類または添加量を第1表に示すように変えたほかは、実施例1と同様にして高吸水性樹脂を得た。

実施例10～11および比較例2

分散剤の種類または添加量を第1表に示すように変え、また水とエチレングリコールジグリシジルエーテルとの混合割合を吸水性高分子化合物100重量部に対してそれぞれ5重量部および0.05重量部としたほかは実施例1と同様にして、高吸水性樹脂を得た。

(以下余白)

〔評価試験〕

実施例1～11および比較例1～2で得られた高吸水性樹脂をサンプルとして用い、以下の評価試験を行った。

a) 吸水量の測定

ひだ折りした市販のコーヒーフィルタにサンプルX(g)を入れ、0.9%食塩水に10分間浸漬した後、コーヒーフィルタを含めて重量Y(g)を測定した。別途また、0.9%食塩水を吸水した前記コーヒーフィルタの重量Z(g)を測定した。これらの測定値X～Zより、下記の式に基づいて吸水量(倍)を求めた。

$$\text{吸水量(倍)} = (Y - Z) / X$$

b) 加圧下での吸水量

サンプル1gを0.9%食塩水で10倍に膨潤させ、この膨潤ゲル5gを80メッシュの金網と紙とにはさみ、その上に、中心に穴の開いた重りを50g/cm²の荷重となるように載置した。

この穴より、0.9%食塩水を連続的に膨潤ゲルに接触させ、10分間吸水させた後、膨潤ゲル

の重量を測定した。その値を2倍して加圧下での吸水量とした。

これら試験結果を第2表に示す。

(以下余白)

第2表

	吸水量	加圧下における 吸水量
実施例 1	44	30
実施例 2	44	28
実施例 3	41	22
実施例 4	42	25
実施例 5	43	30
実施例 6	48	26
実施例 7	40	25
実施例 8	40	26
実施例 9	46	26
実施例 10	46	23
実施例 11	45	19
比較例 1	52	17
比較例 2	56	16

第1表および第2表より、分散剤として脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドを用いた実施例1～11は、分散剤として有機溶媒を用いた比較例1～2よりも、加圧下における吸水量が特に大きいことがわかる。

また、実施例1、2に対して分散剤の添加量を種々変えた実施例3～11では、分散剤の添加量を少なくした場合でも、無添加ないし加圧下での吸水量が高い水準に維持されていることがわかる。

<発明の効果>

以上のように、本発明に係る高吸水性樹脂の製法においては、脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドと水との共存下で、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート部分を有する粉末状の吸水性高分子化合物を架橋処理するので、可燃性の溶剤を用いることなく安全に処理を行うことができ、溶剤の回収工程等も必要でない。

また、本発明方法により得られる高吸水性樹脂は、その粒子個々の表面が固く架橋処理されており、加圧下における吸水量が大きいので、保水性

に優れ、特にオムツや生理用品等に好適に用いられる。さらに、脂肪酸アミドまたは脂肪酸モノグリセリドを用いているので、得られる高吸水性樹脂は水との濡れ性が改善され「ままと現象」を起こし難く、また帯電し難い。

さらに、架橋処理の際に吸水性高分子化合物の粒子の凝集、ゲル発生を押さえることができるので、吸水性高分子化合物の粒子表面を均一に架橋処理することができる。したがって、作業容易となり、且つ溶剤の回収工程を必要としないので、生産コストを低減することができる。

特許出願人 横水化成工業株式会社

代理人 弁理士 亀井弘勝
(ほか1名)